



PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN THE APPLICATION OF:

Yukiyoshi Sunada et al

CASE NO.: CH2893 US NA

APPLICATION NO: 10/713,800

GROUP ART UNIT: ---

FILED: 11/14/2003

EXAMINER: ---

FOR: FLUID CONDUIT AND PROCESS THEREFOR

CLAIM AND SUBMISSION OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
ALEXANDRIA, VA 22313-1450

Sir:

Pursuant to the provisions of 35 USC §119 and 37 CFR §1.55, applicants claimed, with the filing papers, the priority of Japanese Application Number 2002-337779, filed November 21, 2002, for the above-identified application. Submitted herewith is a certified copy of the Japanese application (priority application).

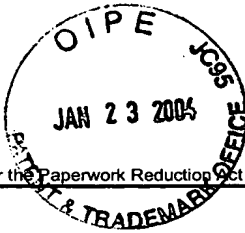
Should any fee be required in connection with this filing, please charge such fee to Deposit Account No. 04-1928 (E. I. du Pont de Nemours and Company).

Respectfully submitted,

LUCAS K. SHAY
Registration No. 34,724
Telephone: (302) 992-6154
Facsimile: (302) 892-7925

Dated: January 21, 2004

Enclosures



Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

PTO/SB/92 (08-03)
Approved for use through 07/31/2006. OMB 0561-0031
Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Certificate of Mailing under 37 CFR 1.8

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to:

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

on January 21, 2004
Date


Signature

Eileen B. Doherty

Typed or printed name of person signing Certificate

Note: Each paper must have its own certificate of mailing, or this certificate must identify each submitted paper.

10/713800
CH2893USNA
Claim and Submission of Certified Priority Document
Post Card Receipt

This collection of information is required by 37 CFR 1.8. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1.8 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 2 1 日
Date of Application:

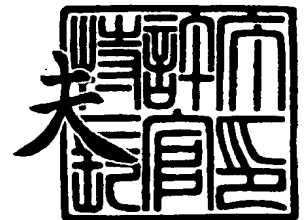
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 3 7 7 7 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 3 7 7 7 9]

出 願 人 日建塗装工業株式会社
Applicant(s): デュポン株式会社

2 0 0 3 年 1 0 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 A2002209

【提出日】 平成14年11月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明の名称】 撥液性皮膜で被覆されたノズルおよびその形成方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 東京都荒川区荒川 7 丁目 1 8 番 2 号 日建塗装工業株式会社内

【氏名】 砂田 幸福

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県春日部市豊野町 2 - 3 0 - 1 6 日建塗装工業株式会社春日部工場内

【氏名】 慶田盛 幸之介

【発明者】

【住所又は居所】 東京都目黒区下目黒 1 丁目 8 番 1 号アルコタワー デュポン株式会社内

【氏名】 岩戸 聡子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都目黒区下目黒 1 丁目 8 番 1 号アルコタワー デュポン株式会社内

【氏名】 龍野 秀江

【特許出願人】

【識別番号】 592243003

【氏名又は名称】 日建塗装工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 393025921

【氏名又は名称】 デュポン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083183

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 良久

【電話番号】 03-3593-3337

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 037475

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9812998

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 撥液性皮膜で被覆されたノズルおよびその形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フルオロカーボンシランを主成分とする撥液性皮膜で被覆されていることを特徴とするノズル。

【請求項 2】 撥液性皮膜が、フルオロカーボンシランの加水分解物と、界面活性剤と、ケイ素化合物とを含有する水性エマルジョンを塗布し乾燥させ、膜の厚さが 1 nm～1000 nm に形成されてなることを特徴とする請求項 1 に記載のノズル。

【請求項 3】 水性エマルジョンが、フルオロカーボンシランの加水分解物と、界面活性剤と、アルコキシシラン化合物と、酸またはアルカリとを含有してなることを特徴とする請求項 2 に記載のノズル。

【請求項 4】 ノズルの基材の表面上に、フルオロカーボンシランの加水分解物と、界面活性剤と、ケイ素化合物とを含有する水性エマルジョンを塗布し乾燥させ、ノズルの表面に膜の厚さが 1 nm～1000 nm の撥液性皮膜を形成してなることを特徴とするノズルの形成方法。

【請求項 5】 ノズルの基材の表面上に塗布した水性エマルジョンに、200℃～400℃の範囲で加熱処理を行い反応させて撥液性皮膜を形成してなることを特徴とする請求項 1～3 に記載のノズルの形成方法。

【請求項 6】 水性エマルジョンが、フルオロカーボンシランの加水分解物と、界面活性剤と、アルコキシシラン化合物と、酸またはアルカリとを含有してなることを特徴とする請求項 5 に記載のノズルの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ノズル表面に設けられた撥液性皮膜を有するノズル、およびそのノズルの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ノズルとして要求される機能は吐出機能であり、それを妨げる要因として吐出する液体、即ち、各種のインクその他の吐出液が接触するノズル表面に固着することを防止する目的で、ノズルの表面に撥液性を備えることが知られている。

また別に、吐出液の固着を除去したり、ノズル内を通る液間コンタミを防止するためのふき取りを行うことも知られている。

そのため、ノズルの撥液処理として皮膜処理する構成が用いられており、その皮膜は撥液性と上記除去またはふき取り他の処理に対する耐摩耗性・耐久性とを同時に兼ね備えることが必要となる。

更に、ノズルの材質、構造、寸法、使用法に応じた、ノズルに形成される皮膜の特性、密着性、厚み、形成箇所他が自由に選択できることが望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、これらの問題点を解決するために創案されたものであって、その主たる課題は、ノズルの表面に優れた特性の撥液性皮膜処理を行い、長期間にわたって吐出液を安定して吐出しうると共に、ノズルの表面への密着性に優れ、膜の厚みを薄くして微細な構造のノズルの寸法精度を維持しうるようにしたノズルの皮膜、ノズルおよびその形成方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

前記課題を達成するために、請求項1の撥液性皮膜を有するノズルの発明では

ノズルの表面に、フルオロカーボンシランを主成分とする撥液性皮膜を形成してなる、という技術的手段を講じている。

請求項2の発明では、上記撥液性皮膜が、フルオロカーボンシランの加水分解物と、界面活性剤と、ケイ素化合物とを含有する水性エマルジョンを塗布し乾燥させ、膜の厚さが1nm～1000nmに形成されてなる、という技術的手段を講じている。

また、請求項3の発明では、前記水性エマルジョンが、フルオロカーボンシランの加水分解物と、界面活性剤と、アルコキシシラン化合物と、酸またはアルカ

りとを含有してなる、という技術的手段を講じている。

更に、請求項4のノズルの形成方法の発明では、

ノズルの基材の表面上に、フルオロカーボンシランの加水分解物と、界面活性剤と、ケイ素化合物とを含有する水性エマルジョンを塗布し乾燥させ、ノズルの表面に膜の厚さが1nm～1000nmの撥液性皮膜を形成してなる、という技術的手段を講じている。

請求項5の発明では、上記ノズルの基材の表面上に塗布した水性エマルジョンに、200℃～400℃の範囲で加熱処理を行い反応させて撥液性皮膜を形成してなる、という技術的手段を講じている。

また、請求項6の発明では、前記水性エマルジョンが、フルオロカーボンシランの加水分解物と、界面活性剤と、アルコキシシラン化合物と、酸またはアルカリとを含有してなる、という技術的手段を講じている。

【0005】

ここで、この発明で「ノズル」とは、プリンタ、ワープロ、ファクシミリなどのOA機器に限らず、自動車、成形機、洗浄機、印刷機、半導体関連機械、ディスプレイなどを用いられるノズルを含む。

また、「表面」とは、外面に限らず、ノズルの孔の内面をも含む。

また、「撥液性」とは、水、油、エマルジョン、固体分散液、ペースト、接着剤などの広義の液体をはじく性質を表すものとする。

前記ノズルの基材は、ステンレスやアルミニウム等の金属や、ガラス、セラミック、プラスチックなどの公知の素材からなる。

この発明ではノズルの基材に前処理をしなくても、密着性に優れた撥液性皮膜を形成しうるが、場合によって、電子線照射などの前処理を行なうことも可能である。

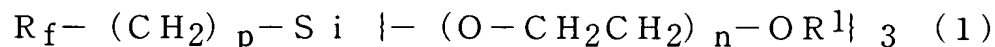
また、撥液被膜の厚さは、1nm未満では撥液特性が十分でなく、1000nmを越えると微細な構造のノズルの寸法精度上支障が生じる。

塗布は、デ IPP、刷毛、スプレー蒸着、印刷、スピンコート、転写式などの任意の塗装方法を用いることができる。

【0006】

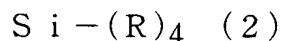
なお、水性エマルジョン中のフルオロカーボンシランの含有率は0.1～20重量%の範囲内とし、前記フルオロカーボンシランに対するケイ素化合物のモル分率を0.1～10とし、前記フルオロカーボンシランと界面活性剤との重量比を1:1～10:1の範囲とすることが好ましい。

上記フルオロカーボンシランは、式

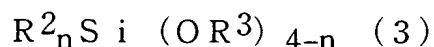


(R_f は炭素原子が3～18個のパーフルオロアルキル基またはそれらの混合物であり、複数の R^1 は炭素原子が1～3個の同一のもしくは異なるアルキル基であり、そして、 $p = 2 \sim 4$ および $n = 2 \sim 10$ である)により表される少なくとも1種の加水分解性フルオロカーボンシランが好ましい。本発明において、より好ましくは、 R_f が平均で8～12個の炭素原子を有する混合されたパーフルオロアルキル基であり、 R^1 がメチル基であり、そして $p = 2$ および $n = 2 \sim 4$ である。さらに好ましくは、 $n = 2 \sim 3$ である。より具体的には、 n が2であるとき、パーフルオロアルキルエチルトリス(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)シラン、または、 n が3であるとき、(2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)シランが本発明において特に好ましい。また、本発明において、このようなフルオロカーボンシランは公知の方法により製造することができる。さらに、本発明においては、2種以上のフルオロカーボンシランを混合して使用することもできる。

また、上記アルコキシシランとして、分子内に2個以上のアルコキシ基をもつ有機ケイ素化合物またはその部分縮合物等が用いられ、例えば、式



(R は、 OCH_3 、 OCH_2CH_3 、および $(OCH_2CH_2)_mOCH_3$ ($m = 1 \sim 10$) からなる群から選択される1または2以上の基である。)により表されるシリケート、式



(R^2 は炭素原子が1～10個のアルキル基であり、複数の R^3 は炭素原子が1～3個の同一のもしくは異なるアルキル基であり、そして、 $n = 1 \sim 3$ である)により表されるオルガノアルコキシシラン等が挙げられる。 R^2 で示されるアルキ

ル基は、適宜の置換基、例えばアミノ基、エポキシ基、ビニル基、メタクリロキシ基、チオール基、ウレア基またはメルカプト基等で置換されていてもよい。より具体的に例えば、ジメチルメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランまたはこれらの混合物やその部分縮合物等が挙げられる。

上記触媒として、酸またはアルカリを適宜用いることができる。このような酸またはアルカリは、特に限定されず、公知のものであってよい。上記酸として、例えば、リン酸、ホウ酸、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸またはギ酸等を用いることができる。また、上記アルカリとして、例えば、アンモニア、ピリジン、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム等を用いることができる。本発明において、触媒として塩酸またはリン酸を用いることが特に好ましい。

上記界面活性剤として、前記エマルジョンを安定化するものであればよく、アニオン系、カチオン系、非イオン系、両性型またはその他公知の界面活性剤を用いることができ、特に限定されるものではない。好適にはノニオン系のものが用いられ、例えば $R_{f'}-CH_2CH_2-O-(CH_2CH_2O)_{11}-H$ ($R_{f'}$ は、3～18個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であるノニオン系界面活性剤である) 等が挙げられる。

【0007】

【作用】

この発明では、ノズル表面にフルオロカーボンシラン皮膜を形成するので、膜厚が薄くても有効で効果的な撥液性を長期間に亘って維持することができ、また微細な構造のノズルの寸法精度を保つことができる。

また、基材の表面に前処理や密着層（プライマー）などを設けなくても、または設けた場合も、密着性に優れた撥液性皮膜を形成しうる。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の撥液性皮膜を有するノズルおよびその形成方法について実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない

【0009】

(実施例1)

フルオロカーボンシランとノニオン系界面活性剤を水に溶解し、慣用の攪拌技術により攪拌しながらフルオロカーボンシランの自己縮合を抑制し加水分解された状態に保ち、次いで、りん酸を加えた。

さらに、オルガノメトキシシランを加え、2～4時間攪拌して水性エマルジョンを調整した。

この溶液をセラミック製のノズル表面に塗布し、200℃で60分間焼成した。

これにより、基材の表面に約50nmの撥液性皮膜が均一に形成された。

【0010】

油系インク（2-ブトキシエチルアセテート、プロパノール、シクロヘキサン各30%）に対する接触角の測定を行なったところ、初期値は63°であり高い撥液性を示した。

また撥液層の密着性を確認するため、ゴムワイパー（車に使用される）を用いて、ワイピングを100回往復繰り返す摩耗試験を行ったところ、100回往復後の対油系インク接触角は56°を維持し、耐久性に優れていることが確認できた。

このように処理したノズルを工業用インクジェットプリンターに装着してインクの吐出試験を行ったところ、ノズル部へのインクの付着がなく良好な吐出を継続させることが確認された。

【0011】

(実施例2)

実施例1と同様の水性エマルジョンをポリイミド樹脂製のノズル表面にディッピング式により塗布し、200℃で60分間焼成した。

これにより基材の表面に約50nmの撥液性皮膜が均一に形成された。

【0012】

水及びヘキサデカンに対する接触角の測定を行ったところ、対水接触角が11

9°、対ヘキサデカン接触角が77°であり高い撥液性を示した。

ここで、水及びヘキサデカンを用いたのは、ノズルからの吐出物として水性および油性のものがあるため、それらの代表例として測定対象としたものである。

また撥液層の密着性を確認するため、撥液性皮膜処理したノズルを有機溶媒に浸漬し超音波洗浄試験を行なった。

23℃、150分間の条件下で超音波洗浄後、対水接触角は113°であった。また対ヘキサデカンの接触角は150分後も75°であった。従って、超音波洗浄による撥液性の低下は見られず、高い耐久性を有することが確認できた。

【0013】

(比較例1)

実施例2と同様のポリイミド樹脂製のノズルを用い、何も塗布せずに表面の水およびヘキサデカンに対する接触角の測定を得たところ、対水接触角が74°、対ヘキサデカン接触角が8°であり撥液性が不十分であることが分かった。

【0014】

(実施例3)

フルオロカーボンシランとノニオン系界面活性剤を水に溶解し、慣用の攪拌技術により攪拌しながらフルオロカーボンシランの自己縮合を抑制し加水分解された状態に保ち、次いで塩酸を加えた。さらに、テトラキス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕シリケートを加え、2~4時間攪拌して水性エマルジョンを調整した。

この溶液を金属製のノズル表面に塗布し、200℃で60分間焼成した。

これにより基材の表面に約50nmの撥液性皮膜が均一に形成された。

【0015】

Siゴムブレードにより、ワイピングを100,000回往復繰り返す摩耗試験を行い、染料インクおよび水に対する接触角の測定を行った。仕様条件は染料インク1回塗布し、10回ゴムブレードによるワイピングを行った。

対染料インク接触角の初期値は87°であり、100,000回往復後は67°であった。対水接触角の初期値は118°であり、100,000回往復後は91°であった。いずれの評価も優れた接触角値であり、撥液性およびその耐久

性が得られたことが確認された。

【0016】

(比較例 2)

実施例 3 と同様の金属製ノズルを用い、何も塗布せずに表面の水に対する接触角の測定を行ったところ、 36° であり、撥液性が不十分であることが確認された。

【0017】

(実施例 4)

実施例 3 と同様の水性エマルジョンを金属製ノズル表面に塗布し、 200°C で 60 分間焼成した。

これにより基材の表面に約 50 nm の撥液性皮膜が均一に形成された。

【0018】

15 日間 (8 時間/日)、溶剤 (NMP) を吐出し、布およびシリコーンゴムによるワイピングを頻繁に行い、キシレンおよびトルエンに対する接触角の測定を行った。

対キシレン接触角の初期値は 70° であり、対トルエン接触角の初期値は 68° であった。ワイピング後も対キシレンおよび対トルエン接触角は 70° 以上を維持しており、撥液性および耐久性に優れていることが確認された。

【0019】

(比較例 3)

実施例 4 と同様の金属製ノズルを用い、何も塗布せずに表面のキシレンおよびトルエンに対する接触角の測定を行ったところ、対キシレン接触角は 4° であり、対トルエン接触角は 7° であり撥液性が不十分であることが確認された。

【0020】

上記実施例では、界面活性剤としてノニオン系界面活性剤を用いたが前記エマルジョンを安定化するものであればよく、アニオン型、カチオン型、非イオン型、両性型その他の公知の界面活性剤を用いることができる。

また、ケイ素化合物は、膜の付着性を高めるために添加されるものであればよい。

【0021】

【発明の効果】

本発明によれば、ノズル表面に優れた特性の撥液性皮膜を形成し、ノズルに吐出剤の詰まりや汚れが付着されるという事がなく、また撥液性の耐摩耗性や耐久性を向上させることでノズルに安定した吐出性機能を持続させることができる。

また、撥液性が向上したことで付着物に対する洗浄性を高めることができ、作業効率を向上させることができる。

また、この撥液性皮膜はノズルの基材表面に対する密着性に優れているので、ノズルの基材に対して前処理や密着層（プライマー）などを設けなくてもよいし、設けてもよい。

更に、本発明の撥液性皮膜は、膜の厚さを極めて薄くすることができるので、微細な構造のノズルであっても高い寸法精度を得ることができる。

また、この発明で水性エマルジョンは、上記実施例に限らず、フルオロカーボンシランの加水分解物と、界面活性剤と、アルコキシシラン化合物と、酸またはアルカリとを含有してなるものでもよく、本出願人が所有する特開2001-329174号、特開2001-335693号公報に開示された構成を用いてもよい。これにより、作業環境上の問題がない耐熱撥水性の被覆層を実現することができ、また、ノズルは長期間にわたって高温条件下で使用されても優れた撥水性を維持することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ノズルの表面に優れた特性の撥液性皮膜処理を行い、長期間にわたって吐出液を安定して吐出しうると共に、ノズルの表面への密着性に優れ、膜の厚みを薄くして微細な構造のノズルの寸法精度を維持しうるようにした皮膜を有するノズルおよびその形成方法に関する。

【解決手段】 この発明は、ノズルの基材の表面上に、フルオロカーボンシランの加水分解物と、界面活性剤と、ケイ素化合物とを含有する水性エマルジョンを塗布し乾燥させ、ノズルの表面に膜の厚さが1 nm～1000 nmの撥液性皮膜を形成してなることを特徴とする。

特願 2002-337779

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[592243003]

1. 変更年月日

1992年10月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都荒川区荒川7丁目18番2号

氏 名

日建塗装工業株式会社

特願 2002-337779

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[393025921]

1. 変更年月日

1993年10月 5日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都目黒区下目黒1丁目8番1号

氏 名

デュポン株式会社